

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 8 月 15 日 (15.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/062899 A1

(51) 国際特許分類: C08L 101/00, C08K 7/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00847

(22) 国際出願日: 2002 年 2 月 1 日 (01.02.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-28179 2001 年 2 月 5 日 (05.02.2001) JP  
特願2001-33462 2001 年 2 月 9 日 (09.02.2001) JP  
特願2001-33463 2001 年 2 月 9 日 (09.02.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 和田原 英輔 (WADAHARA, Eisuke) [JP/JP]; 〒791-3120 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 4 5 6 東レ瀬戸寮 4 1 3 Ehime (JP). 本間 雅登 (HONMA, Masato) [JP/JP]; 〒790-

0038 愛媛県松山市和泉北 2 丁目 1 0 番 1 号 Ehime (JP). 石橋 壮一 (ISHIBASHI, Soichi) [JP/JP]; 〒790-0046 愛媛県松山市余戸西 5 丁目 3 番地 3 1 号 Ehime (JP). 長嶋 泰憲 (NAGASHIMA, Yasunori) [JP/JP]; 〒791-3120 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 4 5 6 東レ瀬戸寮 2 0 3 Ehime (JP). 児嶋 雄司 (KOJIMA, Yuji) [JP/JP]; 〒791-3120 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 4 5 1-6-8 Ehime (JP).

(74) 代理人: 佐藤 謙二 (SATO, Kenji); 〒520-8558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 株式会社東レアイ・ピー・イー 滋賀支所 Shiga (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, CZ, HU, KR, MX, US.

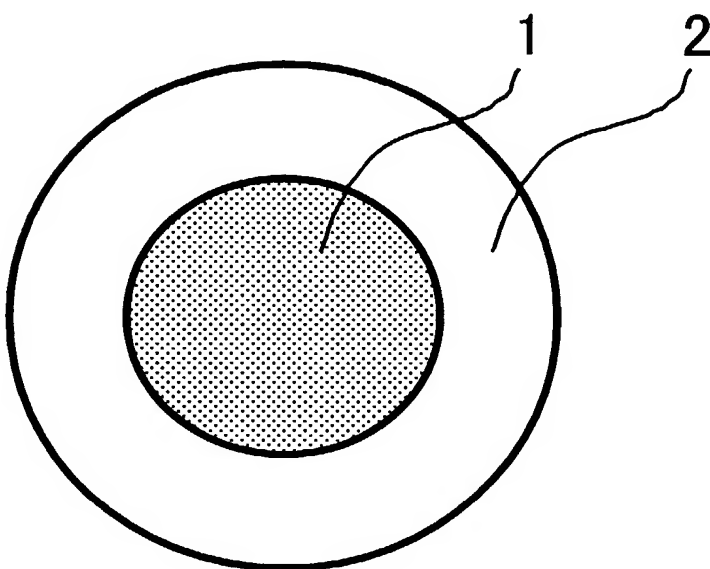
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CARBON FIBER REINFORCED RESIN COMPOSITION, MOLDING MATERIAL AND MOLDED ARTICLE THEREFROM

(54) 発明の名称: 炭素繊維強化樹脂組成物、成形材料およびその成形品



(57) Abstract: A carbon fiber reinforced resin composition, which comprises the following constituent ingredients (A), (B) and (C): ingredient (A): a vapor grown carbon fiber and/or nanotube having an average single fiber diameter of 1 to 45  $\mu\text{m}$  in an amount of 0.01 to 0.7 wt % relative to 100 wt % of the carbon fiber reinforced resin composition, ingredient (B): a carbon fiber having an average single fiber diameter of 1 to 20  $\mu\text{m}$  in an amount of 6 to 40 wt % relative to 100 wt % of the carbon fiber reinforced resin composition, ingredient (C): a resin; and a molding material and a molded article obtained by processing and molding the carbon fiber reinforced resin composition. The above composition, material and article combine excellent electroconductivity, mechanical properties and processability.

[続葉有]

WO 02/062899 A1



---

(57) 要約:

本発明は、次の構成要素（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）を必須の構成成分とする炭素繊維強化樹脂組成物、及び、かかる炭素繊維強化樹脂組成物を加工、成形して得られる成形材料、成形品に係る。

構成要素（Ａ）：炭素繊維強化樹脂組成物 100 重量％に対して、0.01～0.7 重量％の範囲内であって、平均単繊維直径が 1～45 nm の範囲内である気相成長炭素繊維および／またはナノチューブ

構成要素（Ｂ）：炭素繊維強化樹脂組成物 100 重量％に対して、6～40 重量％の範囲内であって、平均単繊維直径が 1～20  $\mu$ m の範囲内である炭素繊維

構成要素（Ｃ）：樹脂

本発明は、かかる構成によって、優れた導電性、力学特性および成形性を兼ね備えた炭素繊維強化樹脂組成物、成形材料およびその成形品を提供することができる。

## 明 細 書

## 炭素繊維強化樹脂組成物、成形材料およびその成形品

## 5 技術分野

本発明は、優れた導電性、力学特性および成形性を兼ね備えた炭素繊維強化樹脂組成物、成形材料およびその成形品に関するものである。

## 背景技術

10 従来から、樹脂に導電性材料（例えば炭素繊維など）を配合することによって、所望の導電性を有する樹脂組成物の提案が行われている。これに対して近年、更に高い導電性を得るために、一般的な導電性材料の配合の増量、特定の導電性材料の配合、複数の導電性材料の併用などの各種試みが行われてきた。

しかし、前述の導電性材料の配合の増量による高導電化においては、組成物の  
15 高粘度化、衝撃強度などの力学特性の大幅な低下、更には得られた成形品の外観品位の低下といった問題点が生じる場合がほとんどであった。

前述の特定の導電性材料の配合としては、気相成長炭素繊維やナノチューブなどを樹脂に配合する技術が例として挙げられ、例えば特開平 7-102112 号公報、WO-2000-050514 などで提案されている。しかし、これら特定  
20 の導電性材料は非常に高価であり、それら単独で高い導電性を得るためには、ある程度の配合量が必要なため、結果的に樹脂組成物の価格が高くなるといった問題点があった。

一方、前述の複数の導電性材料の併用による高導電化としては、導電性繊維とカーボンプラックとを併用する技術が例として挙げられ、例えば US 4,604,  
25 413、特開平 6-24,0049 号公報などで提案されている。しかし、これらの提案の何れも、一般的な樹脂においては、ある程度の導電性の向上はみられるものの、成形性（例えば成形時の流動性）、力学特性の低下などの問題が生じるため、高い導電性と成形性とを同時に満足させるものではなかった。

更に、導電性材料の併用による高導電化としては、炭素繊維と特定の細径炭素

繊維（気相成長炭素繊維など）とを併用する技術も例として挙げられ、例えばUS 5,643,502、特開2000-44815号公報などで提案されている。しかし、これらの提案に示されるように、炭素繊維と細径炭素繊維とを、ある比率で配合した樹脂組成物については、炭素繊維単独の場合に比べて導電性が全く向上しない、場合によっては導電性が低下することが判明した。つまり、それらの記載にある仕様では優れた相乗効果が得られないことが明らかになった。

特に、パソコン、OA機器、AV機器、携帯電話、電話機、ファクシミリ、家電製品、玩具用品などの電子・電気機器の部材には、その高い力学特性や電磁波シールド性から炭素繊維強化樹脂組成物が頻繁に使用されているが、近年ではその携帯化が進むにつれ、内部部品だけでなく筐体についても薄肉化が進んでおり、以前にも増して導電性、力学特性や成形性が強く要求されており、上記のようなこれら諸特性の低下は極めて問題である。

つまり、以上の提案によると、電磁波シールド性を高く発現するレベルの高導電性を発現し、かつ成形時の流動性や成形の容易さなどの成形性を満足できる炭素繊維強化樹脂組成物、成形材料、成形品を得ることができなかった。

#### 発明の目的

本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、優れた導電性、力学特性および成形性を兼ね備えた炭素繊維強化樹脂組成物、成形材料およびその成形品を提供せんとするものである。

#### 発明の開示

本発明者らは、かかる課題を解決すべく鋭意検討した結果、炭素繊維と特定の細径炭素繊維とを、特定比率で配合してなる炭素繊維強化樹脂組成物を見出した。

すなわち、本発明の炭素繊維強化樹脂組成物は、次の構成要素（A）、（B）および（C）を必須の構成成分とする。

構成要素（A）：炭素繊維強化樹脂組成物100重量%に対して、0.01～0.7重量%の範囲内であって、平均単繊維直径が1～45nmの範囲内である気相成長炭素繊維および／またはナノチューブ

構成要素(B):炭素繊維強化樹脂組成物100重量%に対して、6～40重量%の範囲内であって、平均単繊維直径が1～20 $\mu$ mの範囲内である炭素繊維

構成要素(C):樹脂

また、本発明の成形材料、成形品は、かかる炭素繊維強化樹脂組成物を加工、

5 成形して得られることを特徴とするものである。

#### 図面の簡単な説明

図1:本発明に関わる成形材料の形態の一例の断面図である。

10 図2:図1の成形材料とは異なる態様の本発明に関わる成形材料の形態の一例の断面図である。

図3:図1の成形材料とは異なる態様の本発明に関わる成形材料の形態の一例の断面図である。

図4:図1の成形材料とは異なる態様の本発明に関わる成形材料の形態の一例の断面図である。

15 図5:図1の成形材料とは異なる態様の本発明に関わる成形材料の形態の一例の断面図である。

図6:図1の成形材料とは異なる態様の本発明に関わる成形材料の形態の一例の断面図である。

図7:本発明の実施例における電気・電子機器用のモデル筐体の斜視図である。

#### 20 符号の説明

1:構成要素(B)を主成分とする構造B

2:構成要素(C)を主成分とする構造A

3:電気・電子機器用のモデル筐体

4:天面

25 5:ウェルドライン

6:表面外観品位の測定範囲

L:長さ

W:幅

H:高さ

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の炭素繊維強化樹脂組成物における好ましい実施形態について具体的に説明する。

- 5       すなわち、本発明の炭素繊維強化樹脂組成物は、少なくとも次の構成要素(A)、(B)および(C)からなる。

構成要素(A): 炭素繊維強化樹脂組成物100重量%に対して、0.01~0.7重量%の範囲内であって、平均単繊維直径が1~45nmの範囲内である気相成長炭素繊維および/またはナノチューブ

- 10       構成要素(B): 炭素繊維強化樹脂組成物100重量%に対して、6~40重量%の範囲内であって、平均単繊維直径が1~20 $\mu$ mの範囲内である炭素繊維

構成要素(C): 樹脂

- 15       本発明における構成要素(A)とは、気相で結晶を成長させる製造方法(気相成長法)により得られる一般的には不連続な炭素繊維や黒鉛繊維、および/または、気相成長法、アーク放電法、レーザー蒸発法などにより得られる単層ナノチューブや多層ナノチューブを指し、これらは、針状、コイル状、チューブ状の形態など任意の形態をとることができる。また、これらを2種類以上ブレンドしたものでもよい。かかる構成要素(A)の製造方法は特に制限はないが、例えばUS5,643,502、などに開示されている方法などが挙げられる。

- 20       また、気相成長法による多層ナノチューブの製造方法として、篠原らがChemical Physics Letters, 303, 117-124(1999)で粉末状のY型ゼオライトにコバルトとバナジウムを担持させた触媒を用いることを報告しており、安価で細く良質なナノチューブを得る方法として有効である。

- 25       さらに、ナノチューブの分散性、取扱性を高めるため、プラズマ処理を行っても良い。ここで、プラズマ処理の方法は、特に制限はなく、例えば公知の低温プラズマ処理が挙げられる。これは、プラズマ処理空間内にナノチューブと処理するガスを供給した状態で高電圧を印可して発生するプラズマにより、ナノチューブを処理する方法である。ガスとしては、特に制限はなく、例えば酸素、窒素、

水素、アンモニア、メタン、エチレン、4フッ化炭素などの有機、無機ガスが単独または混合して使用できる。とりわけ、酸素ガスプラズマ処理がナノチューブの取扱性を向上させる上で好ましい。

これら構成要素（A）は、平均単繊維直径が1～45 nmの範囲内である。より好ましくは5～35 nm、更に好ましくは7～30 nm、とりわけ9～25 nmの範囲内であるのが好ましい。1 nm未満では、繊維として製造することが困難になる場合がある。一方、45 nmを超えると、特に所望の導電性を得ることができない場合がある。

また、平均アスペクト比は1～10000の範囲内、好ましくは20～5000の範囲内であると、その導電性向上効果が高いため好ましい。

これら構成要素（A）は、炭素繊維強化樹脂組成物100重量%に対して、0.01～0.7重量%の範囲内である。より好ましくは0.05～0.6重量%、更に好ましくは0.1～0.45重量%、とりわけ0.15～0.35重量%の範囲内であるのが好ましい。0.01重量%未満では、所望の導電性を得られない場合がある。一方、0.7重量%を超えると、炭素繊維強化樹脂組成物の流動性が極端に低下し、構成要素（A）を含まずに構成要素（B）単独で配合したものより導電性に劣る場合がある。また、流動性の低下は、本発明の効果である成形時における成形性を悪化させるだけでなく、後述の構成要素（B）を切断・折損を促進させ力学特性を著しく低下させる場合や、成形品の表面に凸凹状の欠陥を生じさせるなど外観品位を著しく損なう場合がある。これらの現象はとりわけ電気・電子機器の部材には致命的欠点となる。

本発明における構成要素（B）とは、例えば、PAN系、ピッチ系からつくられた炭素繊維や黒鉛繊維、それらをニッケル、イッテルビウム、金、銀、銅などの金属を、メッキ法（電解、無電解）、CVD法、PVD法、イオンプレーティング法、蒸着法などにより少なくとも1層以上被覆して構成された金属被覆炭素繊維や、これらを2種類以上ブレンドして構成されたものを指す。2種類以上併用する場合には、炭素繊維とガラス繊維やアラミド繊維などの炭素繊維以外の繊維とを併用することもできる。かかる炭素繊維としては、強度と弾性率などの力学特性と価格とのバランスに優れるPAN系炭素繊維が好ましい。

本発明で用いる炭素繊維としては、広角X線回折法により測定された結晶サイズ（以下、 $L_c$ と記す）が、1～6 nmの範囲内であることが好ましい。1 nm未満である場合、炭素繊維の炭化または黒鉛化が十分ではなく、炭素繊維自体の導電性が低くなる。これに起因して、得られた成形品の導電性が劣る場合がある。

- 5 一方、6 nmを越える場合、炭素繊維の炭化もしくは黒鉛化は十分であり、炭素繊維自体の導電性には優れるものの、脆く繊維折損しやすくなる。これに起因して、成形品中の繊維長さが短くなり、優れた導電性が期待できないため好ましくない。より好ましくは1.3～4.5 nm、さらに好ましくは1.6～3.5 nmの範囲内である。とりわけ好ましくは1.8～2.8 nmの範囲内であるもの  
10 がよい。なお、広角X線回折法による $L_c$ の測定は、日本学術振興会第117委員会、炭素、36、p25（1963）に記載された方法にて行った。

- これら構成要素（B）は、平均単繊維直径が1～20  $\mu\text{m}$ の範囲内である。より好ましくは4～15  $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは5～11  $\mu\text{m}$ 、とりわけ6～8  $\mu\text{m}$ の範囲内であるのが好ましい。1  $\mu\text{m}$ 未満では、所望の力学特性を得られない場合  
15 がある。一方、20  $\mu\text{m}$ を超えると、特に所望の導電性を得ることができない場合がある。

- これら構成要素（B）は、炭素繊維強化樹脂組成物100重量%に対して、6～40重量%の範囲内である。より好ましくは8～37重量%、更に好ましくは12～35重量%、とりわけ17～32重量%の範囲内であるのが好ましい。6  
20 重量%未満では、所望の導電性や力学特性を得られない場合がある。一方、40重量%を超えると、成形時の流動性に劣ることにより、成形性が悪くなるだけでなく、成形品の外観品位にも劣る場合がある。

- 本発明で用いる構成要素（C）とは、熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂のどちらも使用することができるが、熱可塑性樹脂である場合、得られた成形品の衝撃  
25 強度に優れ、かつ成形効率の高いプレス成形や射出成形が可能であるため好ましい。

熱硬化性樹脂としては、例えば、不飽和ポリエステル、ビニルエステル、エポキシ、フェノール（レゾール型）、ユリア・メラミン、ポリイミド等や、これらの共重合体、変性体、および、2種類以上ブレンドした樹脂などを使用することが



できる。また、更に耐衝撃性向上のために、上記熱硬化性樹脂にエラストマーもしくはゴム成分を添加した樹脂であってもよい。

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）、  
5 ポリエチレンナフタレート（PEN）、液晶ポリエステル等のポリエステルや、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリブチレン等のポリオレフィンや、スチレン系樹脂の他や、ポリオキシメチレン（POM）、ポリアミド（PA）、ポリカーボネート（PC）、ポリメチレンメタクリレート（PMMA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリフェニレンエーテル  
10 ル（PPE）、変性PPE、ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリスルホン（PSU）、ポリエーテルスルホン、ポリケトン（PK）、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルケトンケトン（PEKK）、ポリアリレート（PAR）、ポリエーテルニトリル（PEN）、フェノール系樹脂、フェノキシ樹脂、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂、更にポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリブタジエン系、ポリイソプレン系、フッ素系等の熱可塑エラストマー等や、これらの共重合体、変性体、および2種類以上ブレンドした樹脂などであってもよい。また、更に耐  
15 衝撃性向上のために、上記熱可塑性樹脂にその他のエラストマーもしくはゴム成分を添加した樹脂であってもよい。

中でも、成形性、経済性、力学特性および耐熱性の観点から、ポリアミド樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオレフィン樹脂、液晶性樹脂、フェノール系樹脂およびエラストマーの中から選ばれる少なくとも1種の熱可塑  
25 性樹脂がより好ましい。特に好ましくは、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂の中から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂であり、とりわけフェノール系樹脂を併用使用すると成形性の向上が達成できる。

ここでポリアミド樹脂としては、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカ

ルボン酸を主たる成分とする重合体である。その具体例としては、6-アミノカ  
プロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、p-アミノメ  
チル安息香酸などのアミノ酸、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\omega$ -ラウロラクタムなどの  
ラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペン  
タメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデ  
カメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4,  
4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メ  
タキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)  
シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-  
3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノ  
シクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタ  
ン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピ  
ル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジア  
ミン、およびアジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二  
酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフ  
タル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2, 6  
-ナフタレンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタ  
ル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられ、かつこれらの原  
料から誘導されるホモポリマーまたはコポリマーを用いることができる。

中でも、有用なポリアミド樹脂の具体例としてはポリカプロアミド(ナイロン  
6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリテトラメチレンアジ  
パミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポ  
リヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカンアミド、ポリド  
デカンアミド、ヘキサメチレンアジパミド/カプロアミドコポリマー(ナイロン  
66/6)、カプロアミド/ヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロ  
ン6/6T)、ヘキサメチレンアジパミド/ヘキサメチレンテレフタルアミドコポ  
リマー(ナイロン66/6T)、ヘキサメチレンアジパミド/ヘキサメチレンイソ  
フタルアミドコポリマー(ナイロン66/6I)、ヘキサメチレンアジパミド/ヘ  
キサメチレンイソフタルアミド/カプロアミドコポリマー(ナイロン66/6I

／6)、ヘキサメチレンアジパミド／ヘキサメチレンテレフタルアミド／カプロアミドコポリマー(ナイロン66／6T／6)、ヘキサメチレンテレフタルアミド／ヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6T／6I)、ヘキサメチレンテレフタルアミド／ドデカンアミドコポリマー(ナイロン6T／12)、ヘキサメチレンアジパミド／ヘキサメチレンテレフタルアミド／ヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66／6T／6I)、ポリキシリレンアジパミド、ヘキサメチレンテレフタルアミド／2-メチルペンタメチレンテレフタルアミドコポリマー、ポリメタキシリレンジアミンアジパミド(ナイロンMXD6)、ポリノナメチレンテレフタルアミド(ナイロン9T) およびこれらの混合物が挙げられる。

とりわけ、150℃以上の融点を有するポリアミド樹脂を使用する場合、優れた弾性率や衝撃強度、耐熱性や耐薬品性が得られるが、電気・電子機器の部材に使用した場合、薄肉で投影面積の大きな複雑形状の成形品を射出成形などの安価な成形方法で効率よく製造する観点から共重合ポリアミド樹脂を使用することが有利であり、中でも以下のポリアミド樹脂の使用が特に好ましい。

すなわち、少なくとも(p a 1)ヘキサメチレンジアミンアジパミド単位と、(p a 2)ヘキサメチレンイソフタルアミド単位と、(p a 3)カプロアミド単位とからなるナイロン66／6I／6コポリマーが好適に使用される。また、各構造単位の好ましい割合は、成分(p a 1)60～90重量%、とりわけ70～85重量%の範囲内、成分(p a 2)1～30重量%、とりわけ10～20重量%の範囲内、(p a 3)1～10重量%、とりわけ3～8重量%の範囲内である。また(p a 2)／(p a 3)の好ましい重量比は1～30、とりわけ1.5～20の範囲内である。特に好ましいポリアミド樹脂を使用した場合、優れた導電性だけでなく、成形時の樹脂会合部であるウェルド部分(ウェルドライン)の平滑性や、吸湿時の優れた力学特性(特に弾性率)が得られる。

ここで、ウェルド部分の平滑性は、電気・電子機器の部材などの成形品を製造する上で、生産性や経済性に有利であり、吸湿時の優れた力学特性は、その成形品が高温・高湿の悪辣な環境下で使用される場合などの実用的な強さに有利である。

これらポリアミド樹脂の分子量には特に制限はないが、成形性の観点から好ましい目安としては1%の濃硫酸溶液中、25℃で測定した相対粘度が1.5～2.5の範囲内であり、特に好ましい目安としては2.0～2.3の範囲内である。

上記の共重合ポリアミド樹脂は、構成要素(C)の主成分として使用するのが好ましいが、5 目的に応じて他のポリアミド樹脂と併用してもよい。

また、耐衝撃性などの特性改良の必要性に応じて、例えば、無水マレイン酸変性オレフィン系重合体、ABS、ASAなどのスチレン系共重合体、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエステルエラストマーなどのエラストマーから選ばれる1種または2種以上の混合物を添加して、10 所望の特性をさらに付与したものも使用することもできる。

本発明で使用されるスチレン系樹脂とは、スチレンおよび／またはその誘導体（総称して芳香族ビニル系単量体と称する場合がある）から生成した単位を含有する。

かかるスチレン系樹脂としては、スチレン系（共）重合体、ゴム強化スチレン（共）重合体が挙げられる。15 スチレン系（共）重合体としては芳香族ビニル系単量体の1種または2種以上を重合した重合体、芳香族ビニル系単量体の1種または2種以上とそれと共重合可能な単量体の1種または2種以上を共重合した共重合体が挙げられる。また、ゴム強化スチレン（共）重合体としては、スチレン単量体を含有する（共）重合体がゴム質重合体にグラフトした構造をとるものと、20 スチレン単量体を含有する（共）重合体がゴム質重合体がグラフトしていない構造をとるものとが挙げられる。

本発明において好ましいスチレン系樹脂としては、PS（ポリスチレン）等のスチレン系重合体、HIPS（高衝撃ポリスチレン）等のゴム強化スチレン系重合体、AS（アクリロニトリル／スチレン共重合体）等のスチレン系共重合体、25 AES（アクリロニトリル／エチレン・プロピレン・非共役ジエンゴム／スチレン共重合体）、ABS（アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体）、MBS（メタクリル酸メチル／ブタジエン／スチレン共重合体）、ASA（アクリロニトリル／スチレン／アクリルゴム共重合体）などのゴム強化（共）重合体等が挙げられ、なかでも特にPS（ポリスチレン）等のスチレン系重合体、AS（ア

クリロニトリル／スチレン共重合体)等のスチレン系共重合体、ABS(アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体)、ASA(アクリロニトリル／スチレン／アクリルゴム共重合体)が好ましい。

5 本発明で使用するポリカーボネート樹脂は、ポリカーボネート樹脂を、芳香族ポリカーボネート、脂肪族ポリカーボネート、脂環式ポリカーボネート、芳香族-脂肪族ポリカーボネートを用いることができるが、中でも芳香族ポリカーボネートが好ましく用いられる。

10 前記芳香族ポリカーボネート樹脂としては、芳香族ヒドロキシ化合物またはこれと少量のポリヒドロキシ化合物をカーボネート前駆体と反応させることによって得られる重合体または共重合体である。芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法については、特に限定されるものではなく、通常公知のホスゲン法あるいはエステル交換法などで製造することができる。

15 前記芳香族ヒドロキシ化合物としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブ  
20 ロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ヒドロキノン、レゾルシノール、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン、2, 4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン、1, 3, 5-トリ(4-ヒドロ  
25 キシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール、5-クロル-3, 3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール、5, 7-ジクロル-3, 3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール、5-ブロム-3, 3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドールなどが挙げられ、これらは1種または2種以上を併用してもよい。なかでもビス(4-ヒドロキシフェニル)

アルカンが好ましく用いられ、ビスフェノール A が特に好ましい。

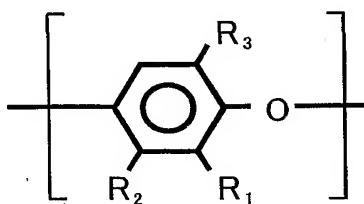
また、難燃性を付与する目的で、前記の芳香族ジヒドロキシ化合物にスルホン酸テトラアルキルホスホニウムが少なくとも 1 個結合した化合物および／またはシロキサン構造を有する両末端フェノール性水酸基含有ポリマーまたはオリゴマ

5 ーを使用してもよい

前記カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カーボネートエステルまたはハロホルメートなどが使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートなどが挙げられる。

10 ポリカーボネート樹脂の分子量は、成形性と得られる成形品の力学特性の観点から粘度平均分子量で 14,000～30,000 が好ましく、15,000～28,000 がより好ましく、16,000～26,000 が特に好ましい。ここで、粘度平均分子量は、塩化メチレン 100 ml にカーボネート樹脂 0.7 g を十分に溶解した溶液を用い、温度 25℃ で測定された溶液粘度より換算したものである。

15 本発明で使用される変性ポリフェニレン樹脂は、下記構造式（R<sub>1</sub> は炭素数 1～3 の低級アルキル基、R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> は水素原子または炭素数 1～3 の低級アルキル基である）で示される構造単位を主鎖に含む重合体であり、ホモポリマー、コポリマーまたはグラフトポリマーのいずれを用いてもよい。



20

具体的には、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレン）エーテル、ポリ（2,6-ジエチル-1,4-フェニレン）エーテル、ポリ（2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン）エーテルなどが挙げられ、中でもポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレン）エーテル、2,6-ジメチルフェノール、2,3,6-トリメチ

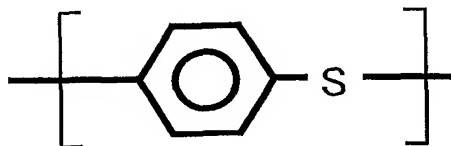
25

ルフェノール共重合体およびこれらにスチレンをグラフトしたグラフト重合体が好ましい。

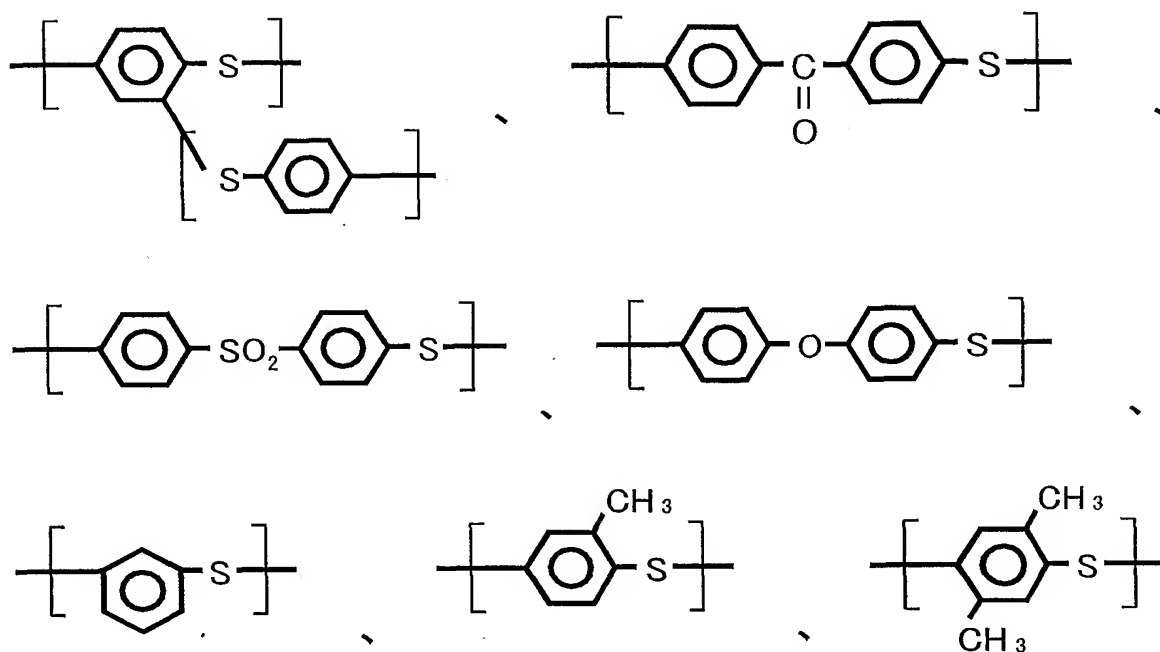
ポリフェニレンエーテル樹脂の変性方法については、特に限定されるものではなく、ポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和脂肪族カルボン酸もしくは、その酸無水物を溶融混練する通常公知の方法で行うことができる。

本発明で使用されるポリエステル樹脂としては、実質的に、ジカルボン酸とグリコールとの重縮合物、環状ラク톤の開環重合物、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物、二塩基酸とグリコールとの重縮合物などが挙げられ、具体的には、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリプロピレンテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート樹脂およびポリエチレンー１，２ービス（フェノキシ）エタンー４，４'ージカルボキシレート樹脂などのほか、ポリエチレンー１，２ービス（フェノキシ）エタンー４，４'ージカルボキシレート樹脂などのほか、ポリエチレンイソフタレート／テレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート／デカンジカルボキシレート樹脂およびポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート／イソフタレート樹脂などの共重合体や混合物を挙げることができる。

本発明で使用されるポリフェニレンスルフィド樹脂は、下記構造式で示される構造単位を７０モル％以上、より好ましくは９０モル％以上含む重合体である。



また、構造単位の３０モル％未満を、下記構造式で示される構造単位で構成することが可能である。



- これら P P S 樹脂の溶融粘度は、溶融混練が可能であれば特に制限はないが、  
 5 好ましくは 10～50,000 ポイズ（300℃、切断速度 1,000/秒）の範囲内であり、特に好ましくは 10～5,000 ポイズである。

本発明においては、さらにポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂や液晶ポリエステル樹脂などの液晶性樹脂も好適に使用できる。

- ここで、本発明の炭素繊維強化樹脂組成物の難燃性、成形性や表面外観を高める目的で、上述の樹脂等にフェノール系樹脂を配合するのがより好ましい。かかる  
 10 フェノール系樹脂とは、少なくともフェノール性水酸基を有する成分を単独もしくは共重合されたものを指し、例えば各種フェノール樹脂（フェノールノボラック、クレゾールノボラック、オクチルフェノール、フェニルフェノール、ナフトールノボラック、フェノールアララルキル、ナフトールアララルキル、フェノール  
 15 レゾールなど）や変性フェノール樹脂（アルキルベンゼン変性（特にキシレン変性）、カシュー変性、テルペン変性など）などが挙げられる。難燃性の観点から好ましいフェノール系重合体としては、フェノールノボラック樹脂、フェノールアララルキル樹脂などが挙げられるが、とりわけ構成要素（B）を多量に使用した場



合には、成形性や表面外観の観点から以下のフェノール系樹脂の併用使用が成形性や表面外観の観点から好適である。

すなわち、フェノールもしくはフェノールの置換基誘導体（前駆体 a）と、二重結合を 2 個有する炭化水素（前駆体 b）の縮合反応により得られるフェノール系重合体であり、ここで前駆体 a としては、フェノールのベンゼン核上に、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基より選ばれる置換基を 1 ～ 3 個有するものが好ましく用いられる。具体的には、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、*t*-ブチルフェノール、ノニルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール、クロロフェノール、ブromoフェノール、クロロクレゾール、ヒドロキノン、レゾルシノール、オルシノールなどの例が挙げられ、これらは 1 種もしくは 2 種以上を併用しても良い。特に、フェノール、クレゾールが好ましく用いられる。

上記前駆体 b としては、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、ヘキサジエンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサジエン、ビニルシクロヘキセン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン、2, 5-ノルボルナジエン、テトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、単環式モノテルペン（ジペンテン、リモネン、テルピノレン、テルピネン、フェランドレン）、二環式セスキテルペン（カジネン、セリネン、カリオフィレン）などの脂環式炭化水素が挙げられ、これらは 1 種または 2 種以上を併用しても良い。特に、単環式モノテルペン、ジシクロペンタジエンが好ましく用いられる。

フェノール系重合体の好ましい添加量としては、炭素繊維強化樹脂組成物 100 重量%中に、0.1 ～ 10 重量%の範囲内、さらに好ましくは 1 ～ 8 重量%である。

本発明における炭素繊維樹脂組成物は、更に高い導電性を効率よく且つ安価に得るために、さらに構成要素（D）としてカーボン粉末を含有していてもよい。ここで、好ましい添加量としては、力学特性とのバランスの観点から、樹脂組成物 100 重量%中に 0.1 ～ 10 重量%であり、さらに好ましくは 1 ～ 8 重量%である。ここでカーボン粉末とは、例えばカーボンブラック、アモルファスカーボン粉末、天然黒鉛粉末、人造黒鉛粉末、膨張黒鉛粉末、ピッチマイクロビーズ

などが例として挙げられるが、その中でも安価で効果の高いカーボンプラックが好ましい。かかるカーボンプラックとしては、例えば、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック等を使用することができ、これらを2種類以上ブレンドしたカーボンプラックでもよい。供給・価格、  
5 導電性付与効果など総合的な面から、低価格で且つ導電性付与効果の高いであるファーネスブラックが好ましい。

とりわけ、優れた導電性と成形性のバランスを達成するために好ましいカーボンプラックは、特開平11-329078号公報に提案されるように、特定のラマンスペクトルを有するものである。すなわち、ラマンシフト $1360\text{ cm}^{-1}$   
10 付近に現れるラマンバンドの極大値 $I_1$ と、ラマンシフト $1500\text{ cm}^{-1}$ 付近に現れるラマンバンドの極小値 $I_2$ とのラマン散乱強度比 $I_2/I_1$ が、 $0.4 \sim 0.8$ の範囲内が好ましく、 $0.50 \sim 0.77$ の範囲内がより好ましく、 $0.65 \sim 0.75$ の範囲内がさらに好ましい。

ここで、前記 $I_2/I_1$ は、ベースライン補正後のラマンバンドの散乱強度に  
15 ついてのものである。このベースライン補正とは、 $600 \sim 2200\text{ cm}^{-1}$ のラマンシフト範囲において、ラマンスペクトルのベースラインを直線近似し、その近似直線からの距離をラマン散乱強度とし、測定時のベースラインの傾きを補正する操作である。

なお、ラマンシフト $1580\text{ cm}^{-1}$ 付近に現れるラマンバンドの極大値 $I_3$   
20 とすると、さらに好ましいカーボンプラックの目安として、ラマンバンドの強度比 $I_1:I_2:I_3=1.3 \sim 2.1:1:1.5 \sim 2.5$ の範囲内、さらに好ましくは $1.3 \sim 2.0:1:1.5 \sim 2.2$ の範囲内、とりわけ好ましくは $1.40 \sim 1.55:1:1.60 \sim 1.75$ の範囲内である。

ラマンスペクトルの測定法は、レーザーラマン分光法により測定する。ラマン  
25 スペクトルの測定は、樹脂に配合する前のカーボンプラックから測定しても良いし、樹脂組成物、もしくはその成形品中からカーボンプラックを分離した後に測定してもよい。前者から測定する場合は、マクロラマン（レーザースポット径が $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度）、後者から測定する場合は、顕微ラマン（レーザースポット径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 程度）にて測定を行うことができる。

本発明における炭素繊維強化樹脂組成物には、高い難燃性を付与する目的で、さらに構成要素（E）として、難燃剤を添加することが好ましい。ここで、好ましい添加量としては、力学特性とのバランスの観点から、樹脂組成物100重量%中に0.1～30重量%であり、さらに好ましくは1～10重量%である。

- 5 本発明で使用される難燃剤には特に制限はなく、ハロゲン系、燐系、無機系などの公知な難燃剤を使用できる。具体的には、テトラブロモビスフェノールA（TBB A）及びその誘導体、デカブロモジフェニルエーテル、ブロモビスフェノールS、テトラブロモ無水フタル酸、ポリジブロモフェニレンオキサイド、ヘキサ  
10 ブロモシクロドデカン、エチレンビステトラブロモフタルイミド、エチレンビスジブロモノルボランジカルモキシリイミド、ペンタブロモジフェニルオキサイド、テトラデカブロモジフェノキシベンゼン、ヘキサブロモベンゼン、臭素化エポキシ系難燃剤、臭素化ポリカーボネート系難燃剤、臭素化ポリフェニレンオキサ  
15 イド系難燃剤、臭素化スチレン系難燃剤などのハロゲン系難燃剤、赤燐、アルキルホスフェート、アリルホスフェート、アルキルアリルフォスフェート、芳香族縮合燐酸エステル、塩化ホスフォニトリル誘導体、ホスフォノアミド系難燃剤、ビ  
20 ニルホスフォネート、アリルホスフォネート、ポリ燐酸アンモニウム、ポリ燐酸アミド、メラミンホスフェートなどの燐系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化バリウム、水酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコ  
25 ニウム、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酸化錫、水酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化モリブデン、酸化チタン、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化第一銅、酸化第二銅、酸化亜鉛、酸化  
カドミウム、モリブデン酸アンモニウム、硼酸亜鉛、硼酸バリウム、アルミン酸カルシウム、クレーなどの無機系難燃剤、さらにはシアヌル酸、イソシアヌル酸、メラミン、メラミンシアヌレート、窒素化グアニジンなどの含窒素系、シリ  
コン系重合体（ポリオルガノシロキサンなど）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などの難燃助剤を挙げることができるが、環境負荷と難燃性（リン原子の含有量）の観点から燐系難燃剤、とりわけ赤燐が好ましい。

ただし、赤燐系難燃剤に使用される赤燐はそのままでは不安定であり、また水に徐々に溶解したり、水と徐々に反応する性質を有するため、これを防止する処

理を施したものが好ましく用いられる。このような赤燐の処理方法としては、US 5, 292, 494に記載されるように、赤燐の粉碎を行わず、赤燐表面に水や酸素との反応性が高い破砕面を形成させずに赤燐を微粒子化する方法、赤燐に水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウムを微量添加して赤燐の酸化を触媒的に抑制する方法、赤燐をパラフィンやワックスで被覆し、水分との接触を抑制する方法、 $\epsilon$ -カプロラクタムやトリオキサンと混合することにより安定化させる方法、赤燐をフェノール系、メラミン系、エポキシ系、不飽和ポリエステル系などの熱硬化性樹脂で被覆することにより安定化させる方法、赤燐を銅、ニッケル、銀、鉄、アルミニウムおよびチタンなどの金属塩の水溶液で処理して、赤燐表面に金属リン化合物を析出させて安定化させる方法、赤燐を水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化チタン、水酸化亜鉛などで被覆する方法、赤燐表面に鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、スズなどで無電解メッキ被覆することにより安定化させる方法、およびこれらを組合せた方法が挙げられるが、中でも赤燐の粉碎を行わず、表面に破砕面を形成させずに赤燐を微粒子化する方法、赤燐をフェノール系、メラミン系、エポキシ系、不飽和ポリエステル系などの熱硬化性樹脂で被覆することにより安定化させる方法あるいはこれらの両者を組み合わせた方法がより好ましい。特に、赤燐の粉碎を行わず、赤燐表面に水や酸素との反応性が高い破砕面を形成させずに赤燐を微粒子化し、赤燐に水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウムを微量添加して赤燐の酸化を触媒的に抑制し、さらにフェノール系熱硬化性樹脂あるいはエポキシ系熱硬化性樹脂で被覆された赤燐が最も好ましい。

また樹脂組成物に配合される前の赤燐の平均粒径は、難燃性、機械特性およびリサイクル使用時の粉碎による赤燐の化学的・物理的劣化を抑える観点から、0.01~35  $\mu\text{m}$ のものが好ましく、特に0.1~30  $\mu\text{m}$ のものがさらに好ましい。

なお赤燐の平均粒径は、一般的なレーザー回折式粒度分布測定装置により測定することが可能である。粒度分布測定装置には、湿式法と乾式法があるが、いずれの方法を用いてもかまわない。湿式法の場合は、赤燐の分散溶媒として、水を使用することができる。この時アルコールや中性洗剤により赤燐表面処理を行っ

てもよい。また分散剤として、ヘキサメタリン酸ナトリウムやピロリン酸ナトリウムなどのリン酸塩を使用することも可能である。

また、赤リン中に含有される粒径が $75\mu\text{m}$ 以上の赤リンは、難燃性、機械特性およびリサイクル性の観点から、 $10$ 重量%以下が好ましく、さらに好ましくは $8$ 重量%以下、特に好ましくは $5$ 重量%以下である。下限には特に制限はないが、 $0$ 重量%に近いほど好ましい。

ここで、赤リンに含有される粒径が $75\mu\text{m}$ 以上の赤リン含量は、 $75\mu\text{m}$ のメッシュにより分級することで測定することができる。すなわち、赤リン $100\text{g}$ を $75\mu\text{m}$ のメッシュで分級した時の残査量 $A(\text{g})$ より、粒径が $75\mu\text{m}$ 以上の赤リン含量は $A/100 \times 100(\%)$ より算出することができる。

また、赤リンの熱水中で抽出処理した時の導電率（赤リン $5\text{g}$ に純水 $100\text{ml}$ を加え、例えばオートクレーブ中で、 $121^\circ\text{C}$ で $100$ 時間抽出処理し、赤リン過後のろ液を $250\text{ml}$ に希釈した抽出水の導電率を、導電率計（横河電機社製、パーソナルSCメーター）を用いて測定した値）は、得られる成形品の耐湿性、力学特性、導電性、およびリサイクル性の観点から、 $0.1 \sim 1000\mu\text{S}/\text{cm}$ が好ましく、さらに好ましくは $0.1 \sim 800\mu\text{S}/\text{cm}$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 500\mu\text{S}/\text{cm}$ の範囲内である。

本発明の炭素繊維強化樹脂組成物は、その目的に応じて更に充填材（マイカ、タルク、カオリン、セリサイト、ベントナイト、ゾノトライト、セピオライト、スメクタイト、モンモリロナイト、ワラストナイト、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、二硫化モリブデン、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アンチモン、ポリリン酸カルシウム、グラファイト、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸亜カルシウム、ホウ酸アルミニウムウイスカ、チタン酸カリウムウイスカ、高分子など）、導電性付与材（金属系、金属化合物系など）、難燃剤、難燃助剤、顔料、染料、滑剤、離型剤、相溶化剤、分散剤、結晶核剤（マイカ、タルク、カオリンなど）、可塑剤（リン酸エステルなど）、熱安定剤、酸化防止剤、着色防止剤、紫外線吸収剤、流動性改質剤、発泡剤、抗菌剤、制振剤、防臭剤、摺動性改質剤、帯電防止剤（ポリエーテルエステルアミドなど）等の任意の添加剤を、単独でも、2種類以上ブレンド

ドしたものでも使用することができる。

また、かかる充填材などは、膨潤化剤により膨潤されていてもよいし、有機化剤により有機化されていてもよい。膨潤化剤、有機化剤としては、イオン交換などにより充填材などを膨潤化または有機化し得るものなら特に制限はなく、具体的には $\epsilon$ -カプロラクタム、1,2-アミノドデカン酸、1,2-アミノラウリン酸、アルキルアンモニウム塩（ジメチルジアルキルアンモニウムなど）などが挙げられる。特にポリアミド樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアセタール樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂などに膨潤化または有機化された充填材（好ましくはモンモリロナイト、マイカ、サポナイト、ヘクトライト、セピオライト、クレー）が配合されていると、充填材のナノオーダーでの分散が可能となり、より少ない配合量で所望の特性が得られるため好ましい。

本発明の炭素繊維強化樹脂組成物または成形材料は、例えば射出成形（射出圧縮成形、ガスアシスト射出成形、インサート成形など）、ブロー成形、回転成形、押出成形、プレス成形、トランスファー成形（RTM成形、RIM成形、SCRIMP成形）、フィラメントワインディング成形、オートクレーブ成形、ハンドレイアップ成形などの成形方法によって成形されて成形品を提供することができるが、最も望ましい成形法は、生産性の高い射出成形である。

かかる成形に用いられる成形材料の形態としては、ペレット、スタンパブルシート、プリプレグ、SMC、BMC等を使用することができるが、最も望ましい成形材料は、射出成形に用いられるペレットである。

前記ペレットは、一般的には、所望量の樹脂とフィラーや繊維のチョップド糸または連続繊維とを溶融混練し、押出、ペレタイズすることによって得られたものを指す。ここで、溶融混練する方法には特に制限はなく、単軸押出機、二軸押出機やニーダーなどの構成要素（C）樹脂の溶融状態で機械的剪断を行うことができる装置であれば良い。

また、電気・電子機器の部材などに要求される優れた導電性や力学特性を得るため、上記ペレットが以下に示す柱状の成形材料であることがとりわけ好ましい。この柱状の成形材料（長繊維ペレット）は、強化繊維のアスペクト比を通常公知のペレットよりも長くすることが容易であり、成形品の導電性、力学特性の観点

で大変有利である。

すなわち、構成要素（Ｂ）が軸心方向、すなわち、成形材料の長手方向にほぼ平行に配列し、かつ（Ｂ）の長さが成形材料の長さを実質的に同じである。ここで、実質的に同じとは、（Ｂ）が屈曲したり、折れ曲がったり、撚りがかけられていた場合、（Ｂ）の長さが成形材料よりも若干長くなる場合があるが、それを含むことを意味するものである。この成形材料は、軸心方向がほぼ同等の断面構造を保ち連続であれば、（Ｂ）の長さが成形材料の長さを実質的に同じと判断できる。

さらに、上記柱状の成形材料は、その取扱性の観点から、構成要素（Ｂ）を主成分とする構造Ｂと、構成要素（Ｃ）を主成分とする構造Ａとが少なくとも１点で接している複合構造が特に好ましく、成形材料を取り扱う際には分離せず、上記構造を保つことが好ましい。かかる複合構造において、構造Ａと構造Ｂとの境界や構造Ｂ中に空隙があってもよいが、上記の理由からは、構造Ａと構造Ｂとが面で接している複合構造が好ましい。中でも、構成要素（Ｂ）の強化繊維束の離散、分離を防止する観点から、構造Ｂが芯構造であり、構造Ａが鞘構造であって、構造Ｂの周囲を構造Ａが被覆した芯鞘構造であることがとりわけ好ましい。ここで、かかる鞘構造である構造Ａの被覆層の最低厚さが０．１mm以上であれば、上記目的を達成するには十分である。

なお、構成要素（Ａ）は、上記構造Ａおよび／またはＢのいずれに含まれていても良い。ただし、後述する上記柱状の成形材料の好ましい実施形態の観点からは、構造Ａに含まれる方が好ましい。

上記柱状の成形材料の長さは、成形性と力学特性のバランスの観点から、好ましくは１～５０mm、より好ましくは２～２０mm、さらに好ましくは３～１２mmの範囲である。なお、上記柱状の成形材料の太さには特に制限はないが、取扱性の観点から１～１０mmの範囲に調整することが好ましい。

なお、上記柱状の成形材料の成形性をさらに高める目的で、構成要素（Ｃ）に前述したフェノール系重合体を含むことがより好ましい。とりわけ、フェノール系重合体の一部または全部が構成要素（Ｂ）に含浸されている場合、成形した際の（Ｂ）の分散性が向上し、成形性だけでなく表面外観品位の観点からも好ましい。ここでの表面外観品位の観点は、強化繊維の分散が不十分のために引き

起こされる表面上の様々な欠陥の防止であり、欠陥の例としては、成形品の表面に繊維束が浮き出す現象や、成形品表面の一部が膨れる現象などが挙げられる。

次に、上記柱状の成形材料の製造方法の好ましい実施形態について説明する。

すなわち、柱状の成形材料は、少なくとも次の第 1、2 工程により製造される。

- 5      かかる第 1 工程とは、少なくとも構成要素 (A) および／または (C) を含む成分 A を溶融させた後に、その中に少なくとも連続した構成要素 (B) を通過せしめ、連続したストランドを得るストランド化工程を指す。ここで、成分 A を溶融する方法には特に制限はなく、単軸押出機、二軸押出機などの溶融状態下での機械的剪断と溶融樹脂の搬送を行うことができる装置であれば良い。また、溶融  
10   混練時に発生する水分や、低分子量の揮発成分を除去する目的で、ベント口を設けることも好んで用いられる。また、溶融混練の途中から成分を添加できるようにホッパー口を複数個設けることも好んで用いられる。

- また、それ以外の構成要素や添加剤の配合方法は、成分 A と同時にまたは別途に溶融させ、その中に少なくとも連続した (B) を通過せしめる方法や、後述の  
15   連続した (B) に (C) のフェノール系重合体を含浸させる際に、同時にまたは別途に含浸させる方法などが挙げられる。

かかる第 2 工程とは、連続したストランドを冷却した後に、切断して柱状の成形材料を得る切断工程を指し、この工程で上述の通りの範囲内の長さに切断する。

- とりわけ好ましい柱状の成形材料の製造方法としては、第 1 工程の前に、さら  
20   に次の予備工程を有するものである。かかる予備工程とは、構成要素 (C) のフェノール系樹脂を溶融させた後に、(B) 中に含浸させる含浸工程を指し、この工程で (B) と (C) のフェノール系樹脂との複合体を得る。かかる複合体は、この予備工程を経た後、前記第 1 工程で、溶融させた成分 A の中を通過せしめることにより、連続したストランドにし、前記第 2 工程で、冷却、切断される。

- 25   かかる予備工程を経ることによって、(B) と成分 (C) との複合体を形成することにより、第 1 工程であるストランド化における時間を短縮でき、成形材料の生産性に優れるため、本発明の成形材料の製造方法としては好ましい。

以上の本発明のペレットや長繊維ペレットは成形材料として単独または 2 種以上を併用してもよく、また他の熱可塑性樹脂、添加剤およびマスターペレットな



どの成形材料と混合した成形材料として使用しても良い。また、成形品の粉砕片や各種のリサイクル樹脂と混合しても良い。

本発明における成形品は、優れた導電性を付与できるため、体積固有抵抗値が  $50 \Omega \cdot \text{cm}$  以下である成形品として用いられるのが好ましい。成形品としては、  
5 その体積固有抵抗値が  $50 \Omega \cdot \text{cm}$  を越える場合、電磁波シールド材等の用途には適応できない場合がある。本発明の成形材料より得られる成形品の体積固有抵抗値は、より好ましくは  $30 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であり、さらに好ましくは  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  以下、更に好ましくは  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  以下、とりわけ  $0.4 \Omega \cdot \text{cm}$  以下が好ましい。

10 本発明における成形品は、優れた導電性だけではなく、難燃剤を配合した場合には高い難燃性を達成できることが好ましい。難燃性の好ましい範囲としては、UL-94 規格において、 $1.6 \text{ mm}$  ( $1/16$  インチ) 厚以下の難燃性が V-0 以上であり、より好ましい範囲としては同規格において、 $0.8 \text{ mm}$  ( $1/32$  インチ) 厚以下の難燃性が V-0 以上である。

15 ここで、V-0 の難燃性とは、UL-94 規格 (Underwriters Laboratories Inc. で考案された米国燃焼試験法) において、燃焼時間、延焼の有無、燃焼時の樹脂の滴下 (ドリップ) の有無やその滴下物の燃焼性などにより規定されている V-0 の条件を満たした難燃性を指す。また、V-0 よりも良好な難燃性とは、前記 V-0 クラスにおける規定値よりも更に少ない燃焼時間を示す難燃性や、試験片  
20 の厚みがより薄い場合において V-0 の規定条件を満たす難燃性を指す。

本発明における成形品は、薄肉の電気・電子機器の部材に使用されることから、内部の電子回路や内部部材を保護する意味で、力学特性とりわけ高い弾性率を有することが好ましい。成形品の好ましい弾性率の範囲としては、ASTM D790 に準じた曲げ弾性率が、水分率  $0.05\%$  以下の  $6.4 \text{ mm}$  厚みの試験片で  
25  $8 \text{ GPa}$  以上であり、より好ましくは  $10 \text{ GPa}$  以上、さらに好ましくは  $12 \text{ GPa}$  以上である。

さらに、本発明における成形品は、携帯性を有する電気、電子機器の部材に使用された場合、悪辣な環境にさらされることが想定される。特にポリアミド樹脂を構成要素として含む場合、その成形品には潜在的に、吸湿による弾性率の低下

が問題となる。従って、実用的な力学特性の観点から、好ましい弾性率の範囲として、ASTM D790に準じた曲げ弾性率が、6.4mm厚みの試験片を65℃、95%RHに調整された恒温恒湿槽に100時間吸湿処理した試験片で、6GPa以上であり、より好ましくは8GPa以上、さらに好ましくは10GPa以上である。このときの水分率は樹脂組成物中のポリアミド樹脂量に依存しており、通常0.5～4重量%である。吸湿を行う際は、恒温恒湿槽内で試験片同士が接触しないよう留意し、吸湿処理後は試験片の吸湿状態が変化しないよう室温で10時間以上保管し、曲げ弾性率の測定に供するものとする。

本発明における成形品の用途としては、優れた導電性、力学特性（特に弾性率）が求められる電子・電気機器用、OA機器用、精密機器用、自動車用の部材、例えば筐体、カバー、トレイなどが好ましい例として挙げられ、特に優れた導電性（電磁波シールド性）と高い剛性（軽量化）との要求が高い携帯用の電子・電気機器の筐体などがとりわけ好ましい例として挙げられる。より具体的には、大型ディスプレイ、ノート型パソコン、携帯用電話機、PHS、PDA（電子手帳などの携帯情報端末）、ビデオカメラ、ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯用ラジオカセット再生機、インバーターなどの筐体などである。

また、優れた導電性を有しているため、炭素繊維の少量添加で帯電／放電防止性を付与することができ、それらの特性が必要とされる部材、例えばICトレイ、シリコンウェーハー運搬用バスケット、パチンコなどの電子回路を有する遊技機器の部材（シャーシなど）への適応にも有用である。

上述した用途に使用される成形品は、優れた導電性、力学特性を達成させるためには、その成形品中に含まれる構成要素（B）の繊維長が長い方が有利であり、その好ましい範囲としては、数平均繊維長が200μm以上、より好ましくは250μm以上、さらに好ましくは300μm以上である。ここで、数平均繊維長の測定方法は、成形品から分散している構成要素（B）のみを、任意に少なくとも400以上抽出し、その長さを1μm単位まで光学顕微鏡もしくは走査型電子顕微鏡にて測定してその平均長さを算出する。構成要素（B）の抽出方法としては、成形品の一部を切り出し、（B）を溶解させずに構成要素（C）を溶解させる溶媒に一定時間溶解させ、（C）を十分溶解させて後、濾過などの公知な操作によ

り(B)と分離する方法が例示できる。また、成形品を切り出す位置については、ウェルド周辺、ゲート周辺、リブ部、ヒンジ部および成形品端部は避けるものとする。

- また、その成形品は、優れた電磁波シールド性を有していることが望ましく、
- 5 KEC法にて測定される周波数1GHzにおける電波シールド性が30dB以上であることが好ましい、33dB以上がより好ましく、35dB以上であることが特に好ましい。

- ここでKEC法とは、(財)関西電子工業振興センターによる測定方法で、上下もしくは左右対称に分割したシールドボックスに試験片をはさみこんで、スペクトラムアナライザーにて電磁波の減衰度を測定するものである。試験にあたっては、電磁波シールド成形品の一部から適当な面積の板を切り出したものか、熱可塑性樹脂組成物から適当な大きさの角板やモデル成形品を、電磁波シールド成形品と同様の成形条件にて成形したものを測定に供する。
- 10

## 15 実施例

以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明する。実施例および比較例中に示された配合割合において特に注釈のない「%」は全て重量%を意味する。

本発明の構成要素を用いた炭素繊維強化樹脂組成物または成形材料からなる成形品に関する評価項目およびその方法を下記する。

20

### [炭素繊維強化樹脂組成物の特性評価方法]

#### (1) 体積固有抵抗値

- 幅12.7mm×長さ65mm×厚さ2mmの試験片を、幅方向の辺にゲートが位置するように射出成形した。次いで、成形した試験片の幅×厚さ面に導電性
- 25 ペースト(藤倉化成(株)製ドータイト)を塗布し、十分に導電性ペーストを乾燥させてから、絶乾状態(水分率0.05%以下)で測定に供した。測定に際しては、幅×厚さ面を電極に圧着し、電極間の電気抵抗値をデジタルマルチメーター(アドバンテスト社製R6581)にて測定した。前記電気抵抗値から測定機器、治具等の接触抵抗を減じた値に、導電性ペースト塗布面の面積を乗じ、次い

で、その値を試験片長さで除したものを固有抵抗値とした（単位は $\Omega \cdot \text{cm}$ ）。なお、本測定では10サンプル測定し、それらの平均値を用いた。

## （２）曲げ弾性率

- 5     ASTM D790 規格（スパン間距離  $L$  / 厚さ  $D = 16$ ）に基づいた曲げ試験にて評価した（単位は  $\text{GPa}$ ）。用いた試験片の板厚は  $6.4 \text{ mm}$ （ $1/4$  インチ）で、水分率  $0.05\%$  以下で試験に供し、曲げ弾性率（ $d$ ）を測定した。なお、本測定では5サンプル測定し、それらの平均値を用いた。

- 10    また、試験片を別途  $65^\circ\text{C}$ 、 $95\% \text{ RH}$  に調整された恒温恒湿槽に  $100$  時間静置し吸湿処理した。試験片の吸湿状態が変化しないように保管し、上記と同様の方法で曲げ弾性率（ $w$ ）を測定した。

## （３）アイゾット衝撃強度

- 15    ASTM D256 規格に基づいたモールドノッチ付きアイゾット衝撃強度を評価した（単位は  $\text{J/m}$ ）。用いた試験片の板厚は  $3.2 \text{ mm}$ （ $1/8$  インチ）で、水分率  $0.05\%$  以下で試験に供した。なお、本測定では10サンプル測定し、それらの平均値を用いた。

## （４）難燃性

- 20    UL-94 規格に基づいた難燃性試験にて評価した。用いた試験片の板厚は  $0.8 \text{ mm}$ （ $1/32$  インチ）で、試験片の長辺方向全長に渡るフィルムゲートにて射出成形して試験片を得た。

## 〔電磁波シールド成形品の特性評価方法〕

- 25    まず、本発明では、図7に示す電気・電子機器用モデル筐体3を成形して評価を行った。かかる電気・電子機器用のモデル筐体は長さ  $L 190 \text{ mm}$  × 幅  $W 155 \text{ mm}$  の天面4を有し、 $H$  高さ  $12 \text{ mm}$  であって、筐体天面面積の  $70\%$  以上の厚みが約  $1.0 \text{ mm}$  である。また、射出成形においては8点のゲート点数にて成形したため、図7に示すウェルドライン5が得られ、中でも天面中央のウェルド

ラインが最大高さとなる。

(5) 成形性

上記電気・電子機器用のモデル筐体を射出成形した際の射出圧力で評価した(単位はMPa)。射出圧力が低いほど成形性は優位である。

(6) 数平均繊維長

上記電気・電子機器用のモデル筐体の天面の一部から約1gを切り出し、蟻酸100ccに溶解して12時間放置した。構成要素(C)PAが完全に溶解したのを確認した後、ペーパーフィルターを用いて構成要素(C)PAを濾過した。フィルター残査を顕微鏡にて観察し、無作為抽出した400本の構成要素(B)の繊維長を測定し、数平均値を算出した。

(7) 電磁波シールド性

KEC法にて評価を行った(単位はdB)。図7に示す電気・電子機器用のモデル筐体3より天面中央から120mm×120mmを切出して試験片とした。評価にあたり、試験片を絶乾状態(水分率0.05%以下)とし、四辺に導電性ペースト(藤倉化成(株)製ドータイト)を塗布し、十分に導電性ペーストを乾燥させた。スペクトラムアナライザーにて周波数1GHzでの電波シールド性を測定し、電磁波シールド性とした。電波シールド性が高いほど、電磁波シールド性に優れていることを表している。

(8) 表面外観品位

JIS B0601規格に基づいて図7に示す電気・電子機器用のモデル筐体3の表面外観品位の測定範囲6における最大高さ(Ry)を評価した(単位はμm)。図7に示す電気・電子機器用のモデル筐体の天面4(L190mm×W155mm)における中央ウェルドラインと1点で直交しゲート痕、リブを含まない部位にて、評価長さ3.00mm、カットオフ値0.25mmの条件で評価を行った。評価装置はミットヨ社製サーフテスト301を用いた。Ryの値が小さい

ほど、表面外観品位に優れていることを表す。

最後に、上記評価項目の導電性、力学特性、成形性および表面外観品位のバランスを、〇〇〇：特に優れる、〇〇：より優れる、〇：優れる、△：優れない、

5 ×：著しく劣る、の5段階にて総合的に評価した。

本発明の実施例および比較例に用いた各構成要素は以下の通りである。

#### 構成要素（A）

10 NT：ハイペリオン社製 気相成長多層ナノチューブ [平均単繊維直径＝約15nm]

#### 構成要素（B）

CF1：Zoltek（株）製 チョップド系 48（X8）[平均単繊維直径＝7μm]

15 CF2：東レ（株）製 PAN系炭素繊維 T700SC-12K [平均単繊維直径＝7μm]

#### 構成要素（C）

PC：日本GEプラスチック（株）製 ポリカーボネート樹脂 レキサン 121R

20 PA1～3：本発明に使用するポリアミド樹脂を以下の通り調製した。また得られた各ポリアミド樹脂の組成比および相対粘度 $\eta_r$ について表1に記載した。

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との当モル塩、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸との当モル塩およびε-カプロラクタムをそれぞれ表1に記載の重量比で投入し、投入した全原料と同量の純水を加え、重合缶内を十分に窒素置換した後、攪拌しながら加温を開始した。缶内圧力は最大20kg/cm<sup>2</sup>に調節しながら最終到達温度は270℃とした。水浴中に吐出したポリマーをストランドカッターでペレタイズした。

25

PA4：東レ（株）製 ナイロン樹脂 CM1001

PA5：前記PA1～4と全く同様の方法で、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との当モル塩を重合し、ポリアミド66ホモポリマーを得た。

表 1

	PA1	PA2	PA3	PA4	PA5
樹脂組成物(重量%)					
(pa1)ヘキサメチレンジアミンと アジピン酸との等モル塩	76	86	90	100	0
(pa2)ヘキサメチレンジアミンと イソフタル酸との等モル塩	16	4	10	0	100
(pa3) $\epsilon$ -カプロラクタム	8	10	0	0	0
(pa2)/(pa3)重量比	2.00	0.40	-	-	-
相対粘度 (98%硫酸法) $\eta_r$	2.30	2.30	2.35	2.35	2.40

P H : ヤスハラケミカル (株) 製 テルペンフェノール樹脂 Y P - 9 0 L

#### 5 構成要素 (D)

C B : カーボンブラック [平均粒径 = 55 nm、DBP 吸収量 = 130 cc  
m<sup>3</sup> / 100 g]

#### 構成要素 (E)

R P : 燐化学工業 (株) 製 赤燐 ノーバエクセル 140

#### 10 その他の成分

V G 1 : アプライドサイエンス (株) 社製 気相成長炭素繊維 [平均単繊維  
直径 = 約 150 nm]

V G 2 : 昭和電工 (株) 社製 気相成長炭素繊維 [平均単繊維直径 = 約 50  
nm]

- 15 なお、実施例においては、構成要素 (A)、(D)、(E) および (F) は構成要素 (C) 中に予め混練されたマスターペレットを使用した。マスターペレットの製造は、水分率 0.05% 以下に十分乾燥した構成要素 (C) と所望量の各構成要素とを 2 軸押出機にて十分溶融・混練する方法で行った。

#### 20 実施例 1、比較例 1 ~ 4

水分率 0.05% 以下に十分乾燥した所望量の構成要素 (A)、(F) のマスターペレット、および (C) を 2 軸押出機のメインホッパーから投入し、十分溶融・混練された状態で押し出しながら、水分率 0.05% 以下に構成要素 (B) CF1 をサイドホッパーから投入し、コンパウンドを行った。得られた不連続の炭素繊維を含むガットを冷却後、カッターで 5 mm に切断して、ペレットを得た。

各構成要素、その他の成分の種類およびその配合率は表 2 に示した通りである。得られたペレットを 100℃ にて 5 時間以上真空中で乾燥させた後、日本製鋼所 (株) 製 J150EII-P 型射出成形機を用い、バレル温度 320℃、金型温度 80℃ にて射出成形して各試験片を得た。成形後、試験片を真空下で 80℃、12 時間の乾燥を行い、かつデシケーター中で室温、3 時間保管した乾燥状態として評価に供した。評価結果を表 2 に示す。

表 2

	実施例	比較例			
	1	1	2	3	4
樹脂組成物(重量%)					
構成要素(A) NT	0.5	-	3.0	-	-
構成要素(B) CF1	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
構成要素(C) PC	79.5	80.0	77.0	79.5	79.5
その他の成分 VG1	-	-	-	0.5	-
VG2	-	-	-	-	0.5
成形品の特性					
(1)体積固有抵抗値( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	0.25	0.44	0.42	0.45	0.43
(2)曲げ弾性率(d)(GPa)	16.1	15.3	16.2	15.3	15.4
(3)Izod 衝撃強度(J/m)	56	52	42	48	45
総合評価	○	×	×	×	×

表 2 の結果から以下のことが明らかである。

本発明の構成要素 (A) を本発明の範囲で示される量を用いた実施例 1 は、比較例 1 に比べて、体積固有抵抗を低くすることができ、優れた導電性を得ることができる。一方、構成要素 (A) を本発明の範囲よりも多量に用いた比較例 2 では、導電性と衝撃強度のバランスに優れた成形品を得ることができない。

また、本発明の範囲内である平均単繊維直径が約 15 nm の気相成長多層ナノチューブを用いた実施例 1 は、本発明の範囲外である平均単繊維直径が約 150



nmまたは約50nmの気相成長炭素繊維を用いた比較例3、4と比べて、著しく導電性、衝撃強度に優れた成形品が得られる。

#### 5 実施例2～5、比較例5～8

前記マスターペレットを1軸押出機にて、その先端に取り付けたクロスヘッドダイ中に十分熔融・混練された状態で押し出ししながら、水分率0.05%以下に十分乾燥した連続繊維状の構成要素(B)CF2の繊維束も連続して前記クロスヘッドダイ中に供給し、構成要素(A)、(C)をはじめとする各構成要素を、構成要素(B)に被覆した。ここでクロスヘッドダイとは、そのダイ中で連続した繊維束を開繊させながら熔融樹脂等をその中に含浸させる装置のことをいう。このようにして得られた連続繊維状の構成要素(B)束を含有するストランドを冷却後、カッターで7mmに切断して、長繊維ペレットを得た。

#### 15 実施例6～12

構成要素(B)CF2の連続した繊維束を200℃に加熱しながら開繊させ、十分熔融させた構成要素(C)PHをギアポンプにて計量し、コーターを用いて構成要素(B)の連続繊維に塗布した。さらに、その繊維束を180℃に加熱された一直線上に上下交互に配置された10個のロール(φ50mm)間に通過させ、構成要素(C)PHを構成要素(B)束に十分含浸させた。

続いて、前記マスターペレットを1軸押出機にて、その先端に取り付けたクロスヘッドダイ中に十分熔融・混練された状態で押し出しながら、上記操作を経た連続繊維束もクロスヘッドダイ中に連続的に供給し、マスターペレットの各構成要素を連続繊維束に被覆した。

25 このようにして得られた連続繊維状の構成要素(B)束を含有するストランドを冷却後、カッターで7mmに切断して、長繊維ペレットを得た。この長繊維ペレットの製造は連続してオンラインで行った。

さらに、組成および添加量が表3記載の通りとなるよう、得られたペレットに前記マスターペレットをブレンドして成形材料とした。

30 各構成要素、その他の成分の種類およびその配合率は表3～4に示した通りで

ある。得られたペレットを同様に 80℃にて 5 時間以上真空中で乾燥させた後、シリンダ温度は 280℃、金型温度は 70℃にて射出成形し、同様に評価に供した。評価結果を表 3、4 に示す。

5

表 3

	実施例				比較例			
	2	3	4	5	5	6	7	8
樹脂組成物(重量%)								
構成要素(A) NT	0.5	0.1	0.2	0.6	-	3.0	-	-
構成要素(B) CF2	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
構成要素(C) PA1	79.5	79.8	79.3	79.3	80.0	78.0	79.5	79.5
その他の成分 VG1	-	-	-	-	-	-	0.5	-
VG2	-	-	-	-	-	-	-	0.5
成形品の特性								
(1)体積固有抵抗値( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	0.24	0.28	0.25	0.31	0.43	0.41	0.42	0.43
(2)曲げ弾性率(d)(GPa)	13.7	13.2	13.4	13.7	12.4	14.2	13.2	13.0
(3)Izod 衝撃強度(J/m)	166	161	165	164	159	144	146	145
総合評価	○	○	○	○	△	△	×	×

表 3 の結果から以下のことが明らかである。

構成要素 (B)、(C) の種類を変更しても表 2 の結果と同様にの効果が得られる。すなわち、本発明の構成要素 (A) を本発明の範囲で示される量を用いた実施例 2 ～ 5 は、比較例 5 に比べて、体積固有抵抗を低くすることができ、優れた導電性を得ることができる。一方、構成要素 (A) を本発明の範囲よりも多量に用いた比較例 6 では、導電性と衝撃強度のバランスに優れた成形品を得ることができない。

また、本発明の範囲内である平均単繊維直径が約 15 nm の気相成長多層ナノチューブを用いた実施例 2 ～ 5 は、本発明の範囲外である平均単繊維直径が約 150 nm または約 50 nm の気相成長炭素繊維を用いた比較例 7、8 と比べて、著しく導電性、衝撃強度に優れた成形品が得られる。

表 4

	実施例						
	6	7	8	9	10	11	12
樹脂組成物(重量%)							
構成要素(A) NT	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
構成要素(B) CF2	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
構成要素(C) PA1	74.8	-	-	-	-	72.8	67.8
PA2	-	74.8	-	-	-	-	-
PA3	-	-	74.8	-	-	-	-
PA4	-	-	-	74.8	-	-	-
PA5	-	-	-	-	74.8	-	-
PH	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
構成要素(D) CB	-	-	-	-	-	2.0	2.0
構成要素(E) RP	-	-	-	-	-	-	5.0
成形品の特性							
(1)体積固有抵抗値( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	0.22	0.20	0.20	0.21	0.20	0.12	0.12
(2)曲げ弾性率(d)(GPa)	14.3	14.2	14.3	14.0	13.9	14.6	15.4
曲げ弾性率(w)(GPa)	10.2	10.1	10.1	8.2	8.0	10.4	11.2
(3)Izod 衝撃強度(J/m)	158	162	155	157	146	153	155
(4)難燃性(UL-94)	-	-	-	-	-	-	V-0
モデル管体の特性							
(1)成形射出圧力(MPa)	7.2	7.1	7.4	7.2	7.7	7.4	7.8
(2)数平均繊維長( $\mu\text{m}$ )	415	420	405	360	345	395	380
(3)電磁波シールド性(dB)	32	32	33	31	31	35	35
(4)表面外観品位( $\mu\text{m}$ )	3	4	7	9	12	3	3
総合評価	〇〇	〇〇	〇	〇	〇	〇〇	〇〇〇

表4の結果から以下のことが明らかである。

- 5 構成要素(C)にフェノール系重合体を併用した実施例6～12では、実施例2～5の優れた導電性、剛性および衝撃強度のバランスを維持したまま、モデル管体を成形した際に、成形品天面の炭素繊維束の浮き出しを防止することができた。これらは薄肉成形品にもかかわらず炭素繊維の繊維を長く保つことができ、メッキを必要としないほどの電磁波シールド性を具備していることから、電気・電子機器、OA機器などの部材としてより好適である。

さらに、ポリアミド樹脂の組成を好ましい範囲とした実施例6、7は、実施例8～10よりも、表面外観品位に優れ、吸湿時の機械特性の低下も少ないことから、電気・電子機器、OA機器などの部材としてさらに好適である。

さらに、構成要素(D)を併用した実施例11では、実施例6よりも高い導電

性を発現することができ、本発明のより好ましい形態である。

なお、構成要素（E）を併用した実施例 1 2 では、導電性、力学特性のバランスを著しく損なうことなく U L - 9 4 に準拠した V - O の難燃性を達成することができ、電気・電子機器用の部材には特に好適である。

5

#### 産業上の利用の可能性

10 本発明の各構成要素によれば、優れた導電性、力学特性および成形性とを兼ね備える炭素繊維強化樹脂組成物を提供することができ、かかる樹脂組成物、成形材料によれば、低比重で、且つ優れた導電性、力学特性、表面外観品位、難燃性を兼ね備える成形品が得られるので、特に電気・電子機器用、O A 機器用、精密機器用、自動車用の筐体、トレイなどの幅広い産業分野に好適な成形品を提供することができる。

## 請求の範囲

1. 次の構成要素（A）、（B）および（C）を必須の成分とする炭素繊維強化樹脂組成物。

5        構成要素（A）：炭素繊維強化樹脂組成物100重量%に対して、0.01～0.7重量%の範囲内であって、平均単繊維直径が1～45nmの範囲内である気相成長炭素繊維および／またはナノチューブ

10       構成要素（B）：炭素繊維強化樹脂組成物100重量%に対して、6～40重量%の範囲内であって、平均単繊維直径が1～20μmの範囲内である炭素繊維

      構成要素（C）：樹脂

2. 該構成要素（C）が、少なくともポリアミド樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオレフィン樹脂、液晶性樹脂、フェノール系樹脂およびエラストマーの中から選ばれる少なくとも1種である請求項
- 15       1に記載の炭素繊維強化樹脂組成物。

3. 該構成要素（C）が、少なくとも共重合ポリアミド樹脂を含む請求項2に記載の炭素繊維強化樹脂組成物。
- 20

4. 該共重合ポリアミド樹脂が少なくとも、

      （pa1）ヘキサメチレンジアミンアジパミド単位が60～90重量%、

      （pa2）ヘキサメチレンイソフタルアミド単位が1～30重量%、及び

25       （pa3）カプロアミド単位が1～10重量%、

      の構造単位からなり、（pa2）／（pa3）の重量比が1～30である請求項3に記載の炭素繊維強化樹脂組成物。

5. 該共重合ポリアミド樹脂の相対粘度（98%硫酸法） $\eta_r$ が、1.5～2.

5 である請求項 4 に記載の炭素繊維強化樹脂組成物。

6. 炭素繊維強化樹脂組成物が、さらに構成要素（D）として、カーボン粉末を含有する請求項 1 に記載の炭素繊維強化樹脂組成物。

5

7. カーボン粉末が、カーボンブラックである請求項 6 に記載の炭素繊維強化樹脂組成物。

8. 炭素繊維強化樹脂組成物が、さらに構成要素（E）として、難燃剤を含有する請求項 1 に記載の炭素繊維強化樹脂組成物。

10

9. 難燃剤が、赤リンである請求項 8 に記載の炭素繊維強化樹脂組成物。

15

10. 請求項 1 に記載の炭素繊維強化樹脂組成物からなる、ペレットの形態を有する成形材料。

11. 柱状であって、構成要素（B）が軸心方向にほぼ平行に配列し、かつ構成要素（B）の長さが成形材料の長さを実質的に同じである請求項 10 に記載の成形材料。

20

12. 構造 B の周囲を構造 A が被覆した芯鞘構造を有する請求項 11 に記載の成形材料。

13. 該ペレットが、長繊維ペレットである請求項 10 に記載の成形材料。

25

14. 請求項 10 に記載の成形材料をその他の成形材料と混合してなる成形材料。

15. 請求項 1 に記載の炭素繊維強化樹脂組成物または請求項 10 に記載の成形材料から得られる成形品。

16. 射出成形されたものである請求項 15 に記載の成形品。

17.  $50\ \Omega \cdot \text{cm}$  以下の体積固有抵抗値を有する請求項 15 に記載の成形品。

5

18. UL-94 規格における難燃性が、 $1.6\ \text{mm}$  ( $1/16$  インチ) 厚以下で  $V-0$  以上である請求項 15 に記載の成形品。

10

19. ASTM D790 に基づく曲げ弾性率が、水分率  $0.05\%$  以下の  $6.4\ \text{mm}$  厚の試験片で  $8\ \text{GPa}$  以上である請求項 15 に記載の成形品。

20. ASTM D790 に基づく曲げ弾性率が、 $6.4\ \text{mm}$  厚みの試験片を  $65^\circ\text{C}$ 、 $95\%\ \text{RH}$  に調整された恒温恒湿槽に  $100$  時間吸湿処理した試験片で、 $6\ \text{GPa}$  以上である請求項 15 に記載の成形品。

15

21. 電気・電子機器、OA 機器、家電機器または自動車における筐体、カバー、トレイもしくはそれらの部品である請求項 15 に記載の成形品。

20

22. 構成要素 (B) の数平均繊維長が  $200\ \mu\text{m}$  以上であり、KEC 法にて測定される周波数  $1\ \text{GHz}$  における電波シールド性が  $30\ \text{dB}$  以上である請求項 21 に記載の成形品。

図 1

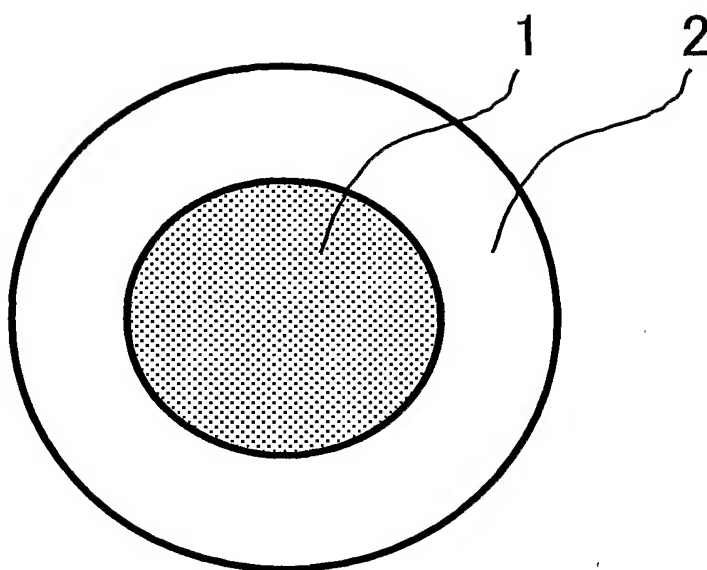


図 2

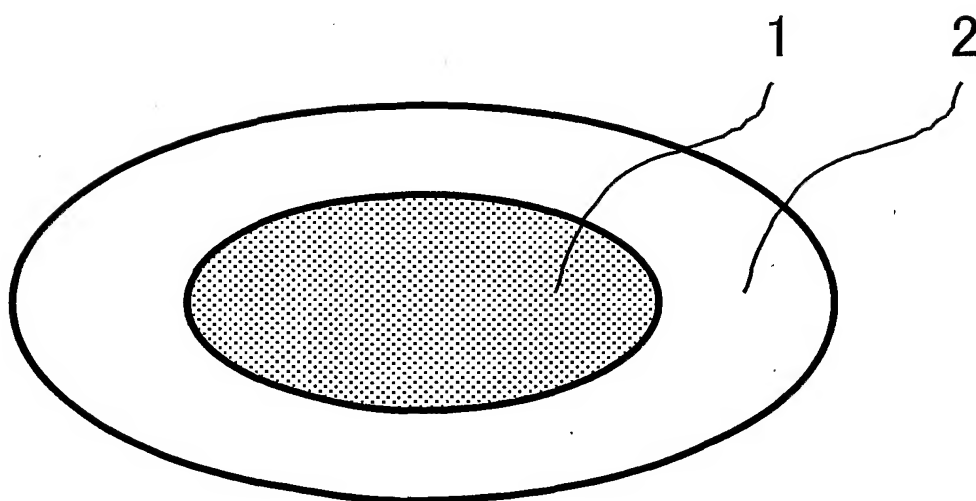




図 3

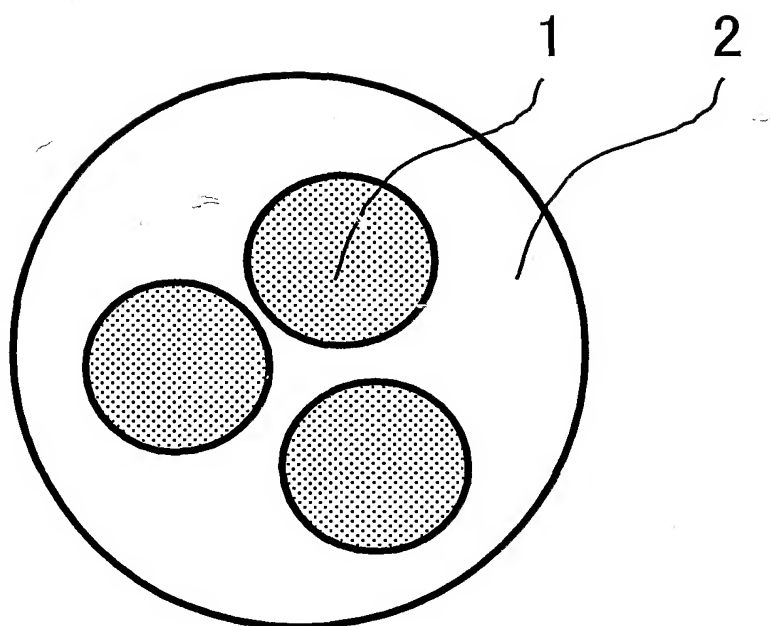


図 4

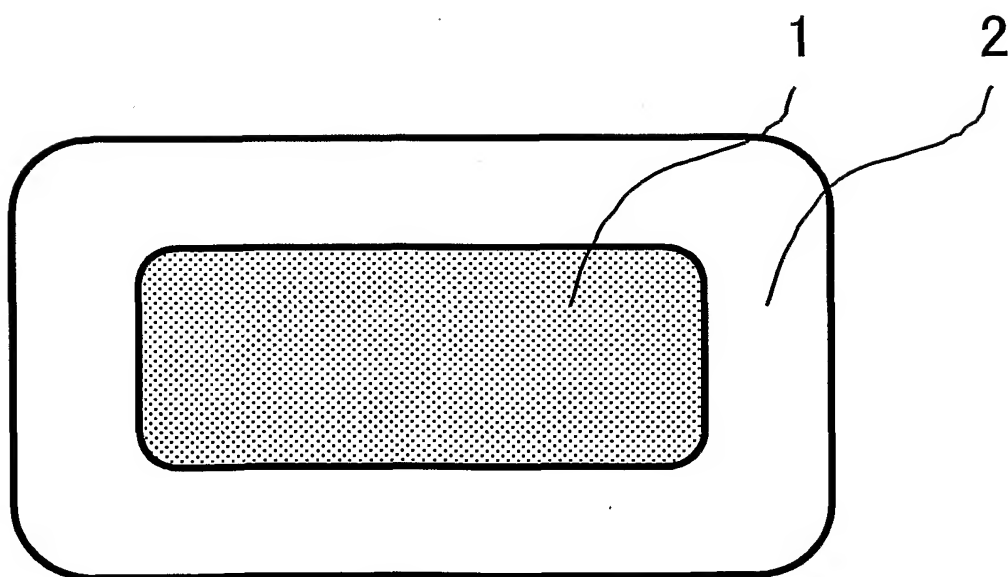


図 5

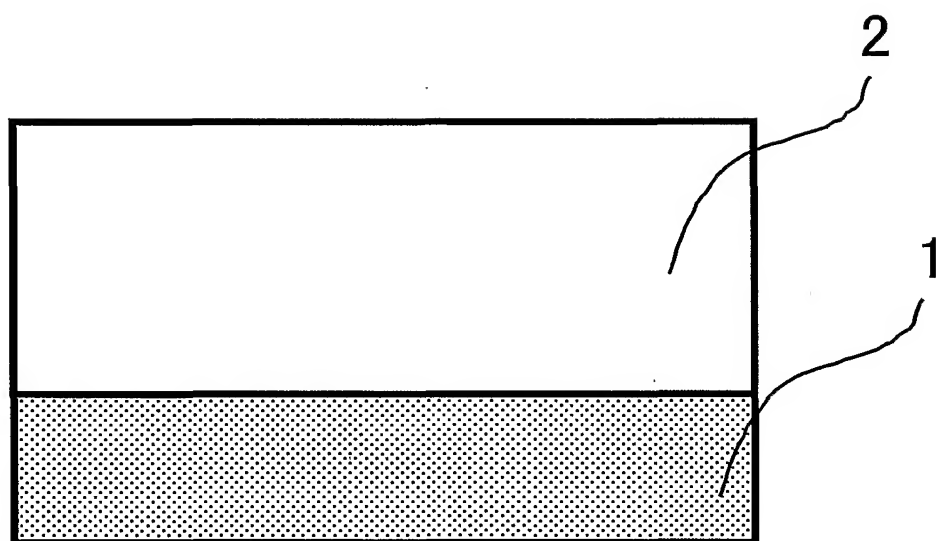


図 6

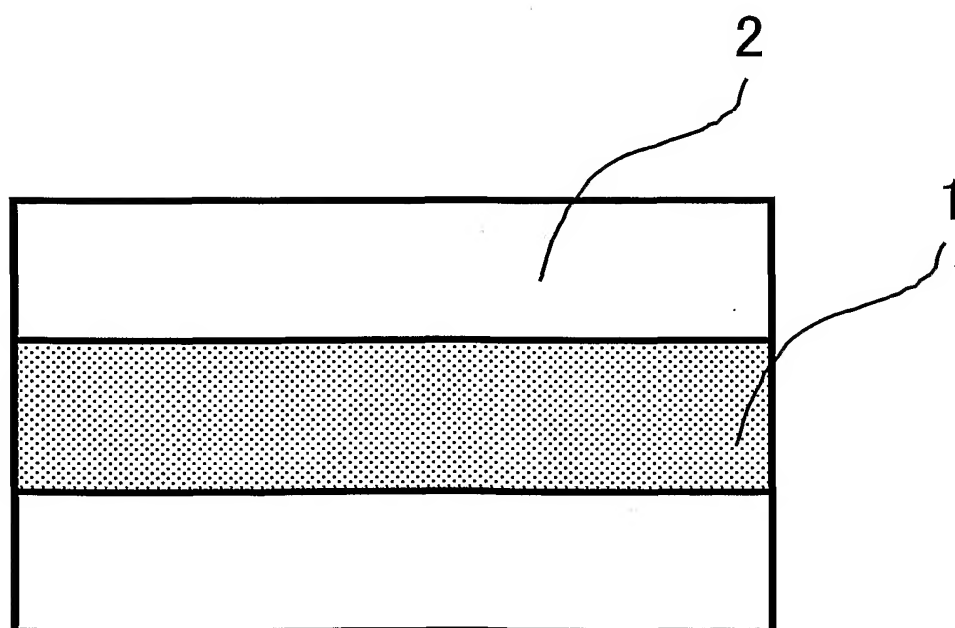
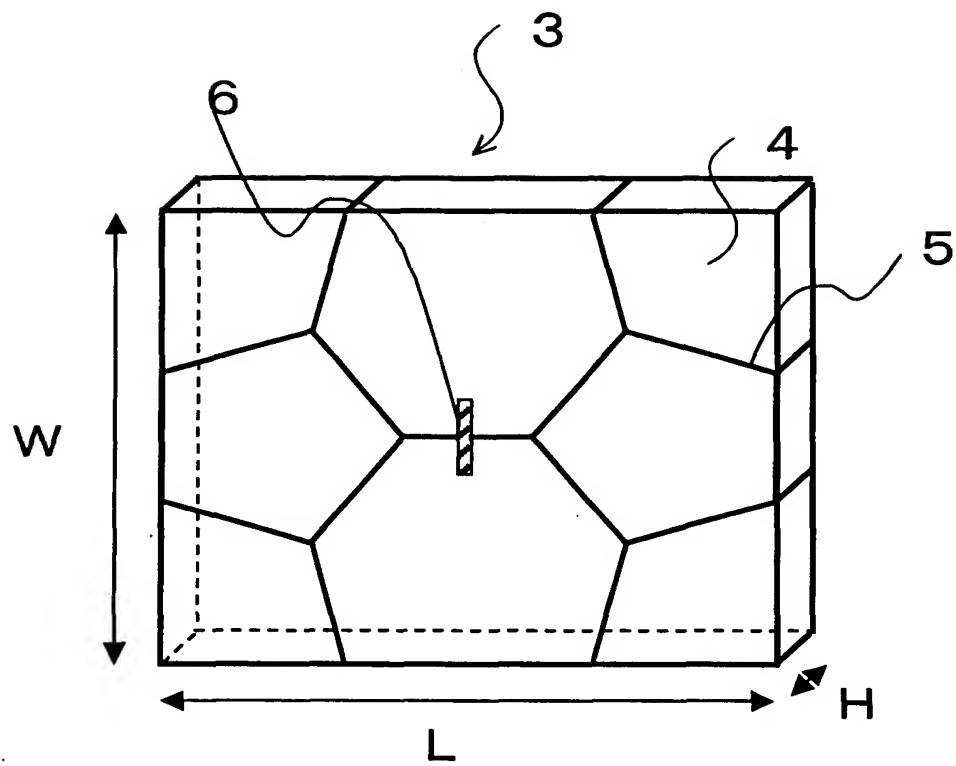


図 7



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00847

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L101/00, C08K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X	JP 2002-60639 A (Showa Denko K.K.), 26 February, 2002 (26.02.02), Claims; examples (Family: none)	1, 2, 6, 8
P,X	JP 2001-151833 A (Showa Denko K.K.), 05 June, 2001 (05.06.01), Claims; examples (Family: none)	1, 2, 6, 8
E,X	JP 2002-97375 A (Toray Industries, Inc.), 02 April, 2002 (02.04.02), Claims; examples (Family: none)	1-3, 8
E,X	JP 2002-105329 A (Toray Industries, Inc.), 10 April, 2002 (10.04.02), Claims; examples (Family: none)	1-3, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 April, 2002 (11.04.02)Date of mailing of the international search report  
23 April, 2002 (23.04.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00847

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-81370 A (Citizen Watch Co., Ltd.), 05 April, 1991 (05.04.91), Claims; examples (Family: none)	1-22
A	JP 5-32819 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 09 February, 1993 (09.02.93), Claims; examples (Family: none)	1-22
A	JP 8-239513 A (Yoshihisa NIKAWA), 17 September, 1996 (17.09.96), Claims; examples (Family: none)	1-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08L101/00, C08K7/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2002-60639 A (昭和電工株式会社) 2002.02.26, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 6, 8
PX	JP 2001-151833 A (昭和電工株式会社) 2001.06.05, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 6, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
11.04.02

国際調査報告の発送日  
23.04.02

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
藤本 保

4 J 9 5 5 2

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2002-97375 A (東レ株式会社) 2002. 04. 02, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 8
EX	JP 2002-105329 A (東レ株式会社) 2002. 04. 10, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 8
A	JP 3-81370 A (シチズン時計株式会社) 1991. 04. 05, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 5-32819 A (大阪瓦斯株式会社) 1993. 02. 09, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 8-239513 A (二川佳央) 1996. 09. 17, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-22

**PUB-NO:** WO002062899A1  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** WO 2062899 A1  
**TITLE:** CARBON FIBER REINFORCED  
RESIN COMPOSITION, MOLDING  
MATERIAL AND MOLDED ARTICLE  
THEREFROM  
**PUBN-DATE:** August 15, 2002

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
WADAHARA, EISUKE	JP
HONMA, MASATO	JP
ISHIBASHI, SOICHI	JP
NAGASHIMA, YASUNORI	JP
KOJIMA, YUJI	JP

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
TORAY INDUSTRIES	JP
WADAHARA EISUKE	JP
HONMA MASATO	JP
ISHIBASHI SOICHI	JP
NAGASHIMA YASUNORI	JP
KOJIMA YUJI	JP

**APPL-NO:** JP00200847  
**APPL-DATE:** February 1, 2002



**PRIORITY-DATA:** JP2001028179A (February 5, 2001) ,  
JP2001033462A (February 9, 2001) ,  
JP2001033463A (February 9, 2001)

**INT-CL (IPC):** C08L101/00 , C08K007/06

**EUR-CL (EPC):** C08K007/06 , C08K007/24

**ABSTRACT:**

CHG DATE=20021002 STATUS=O>A carbon fiber reinforced resin composition, which comprises the following constituent ingredients (A), (B) and (C): ingredient (A): a vapor grown carbon fiber and/or nanotube having an average single fiber diameter of 1 to 45  $\mu\text{m}$  in an amount of 0.01 to 0.7 wt % relative to 100 wt % of the carbon fiber reinforced resin composition, ingredient (B): a carbon fiber having an average single fiber diameter of 1 to 20  $\mu\text{m}$  in an amount of 6 to 40 wt % relative to 100 wt % of the carbon fiber reinforced resin composition, ingredient (C): a resin; and a molding material and a molded article obtained by processing and molding the carbon fiber reinforced resin composition. The above composition, material and article combine excellent electroconductivity, mechanical properties and processability.